

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-237047

(43)Date of publication of application : 08.09.1998

(51)Int.Cl.

C07D251/46
C09K 3/18
C23C 22/00
// C09K 3/00
C09K 3/00
C10M105/72
C10N 50:02

(21)Application number : 09-350692

(71)Applicant : TOA DENKA:KK
MORI KUNIO

(22)Date of filing : 19.12.1997

(72)Inventor : MORI KUNIO
OISHI YOSHIYUKI
HIRAHARA HIDETOSHI
SASAKI YAEKO
OMURA SHINGO
SAI SEIICHI

(30)Priority

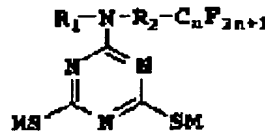
Priority number : 08347314 Priority date : 26.12.1996 Priority country : JP

(54) TRIAZINE DITHIOL DERIVATIVE AND SURFACE TREATMENT OF SUBSTANCE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound that can increase the bonding force between molecules and forming coating layer on the surface of a substance in order to increase the strength of the coating layer and improve its durability.

SOLUTION: This compound is a triazinedithiol derivative of the formula [R₁ is a substituent bearing an unsaturated group as alkyne or alkene; R₂ is -CF₂-, -CmH_{2m}- (m is an integer of 1-18), -CmH_{2m-2}-; n is an integer of 1-18; M is H, an alkali of Li, Na, K, Ca or the like] and is synthesized, for example, by synthesizing an amine bearing an unsaturated group and a perfluoro group, then triazine dichloride bearing an unsaturated group and a perfluoro group from the resultant amine and cyanuric chloride and the objective compound. The prepared triazinedithiol derivative is dissolved in water or an organic solvent, a substance is soaked in the solution to form a coat layer of triazinedithiol derivative on the surface of the substance followed by treatment of the coated layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-237047

(43)公開日 平成10年(1998) 9月8日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I | |
|-------------------------------------|-------|----------------|---------|
| C 0 7 D 251/46 | | C 0 7 D 251/46 | B |
| C 0 9 K 3/18 | 1 0 3 | C 0 9 K 3/18 | 1 0 3 |
| C 2 3 C 22/00 | | C 2 3 C 22/00 | Z |
| // C 0 9 K 3/00 | | C 0 9 K 3/00 | R |
| | 1 1 2 | | 1 1 2 Z |
| 審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く | | | |

| | | | |
|-------------|------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平9-350692 | (71)出願人 | 591117206 株式会社東亜電化 岩手県岩手郡玉山村大字波民字岩鼻20番地の7 |
| (22)出願日 | 平成9年(1997)12月19日 | (71)出願人 | 591052963 森 邦夫 岩手県盛岡市高松3丁目3-16 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平8-347314 | (72)発明者 | 森 邦夫 岩手県盛岡市高松三丁目3-16 |
| (32)優先日 | 平8(1996)12月26日 | (72)発明者 | 大石 好行 岩手県盛岡市小島沢二丁目17-1 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (J P) | (74)代理人 | 弁理士 丸岡 裕作 |
| | | 最終頁に続く | |

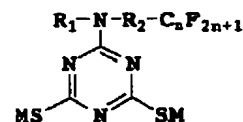
(54)【発明の名称】 トリアジンジチオール誘導体及びこれを用いた物体の表面処理方法

(57)【要約】

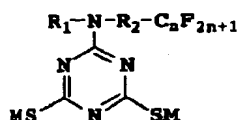
【課題】 三次元の分子間結合をできるようにしたトリアジンジチオール誘導体を提供するとともに、これを用いて物体の表面処理を行ない、皮膜強度を高め耐久性を向上させる。

【解決手段】 下記の式で構成されるトリアジンジチオール誘導体及びこれを物体の表面に皮膜として形成する表面処理方法（但し、式中、R₁ はアルキン（-CH=CH-）、アルケン（-C≡C-）の様な不飽和基を含む置換基、R₂ は-CF₂-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-(CH₂)₄-CH₂-等の-C_nH_{2n+1}-、-CH₂-CH=CH-等の-C_nH_{2n-1}-、-CH₂-CH(OH)-CH₂-のうちのいずれか1つであり、n、mは1～18までの整数を意味し、Mは通常HもしくはLi、Na、K、Ca等のアルカリである）。

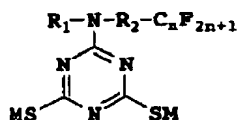
【化6】



【化1】



【化2】



【請求項５】 請求項２記載のトリアジンジチオール誘導体を用いた物体の表面処理方法において、
処理する物体を金属製物体とし、当該トリアジンジチオ

【0001】

【0002】

【0003】

【0004】しかしながら、この化合物のトリアジン環は芳香族のアニリノ基で連結されているため、凝集力が強くかつ電子吸引基であるため、溶解性とチオール基の反応性が低く、臨界ミセル濃度（界面活性能力）が高いなど表面処理剤として重要な２点に問題を有していた。また、パーフロロ基を単独で含有するトリアジンジチオ

50

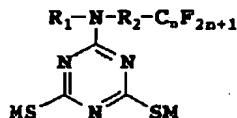
ール誘導体は、この様な点について改善されたが、生成したフッ素皮膜が単分子又は一次元高分子から成るため、分子間の結合力が弱く、結果として皮膜強度や耐久性に問題があった。本発明は、このような問題点に鑑みて更に研究を重ねてなされたもので、分子間の結合力を強くできるようにしたトリアジンジチオール誘導体を提供することを目的とする。また、この分子間の結合力を強くできるトリアジンジチオール誘導体を用い、皮膜強度を高め耐久性を向上させるようにした物体の表面処理方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するため、本発明のトリアジンジチオール誘導体は、式

【0006】

【化3】



【0007】（但し、式中、 R_1 はアルキン（ $-CH=CH-$ ）、アルケン（ $-C\equiv C-$ ）の様な不飽和基を含む置換基、 R_2 は $-CF_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2-$ 等の $-C_nH_{2n+1}$ 、 $-CH_2CH=CH-$ 等の $-C_nH_{2n-1}$ 、 $-CH_2CH(OH)-$ 等の $-C_nH_{2n-1}$ 、 $-CH_2CH(OH)-$ のうちのいずれか1つであり、 n 、 m は1～18までの整数を意味し、 M は通常HもしくはLi、Na、K、Ca等のアルカリである。）で示されるトリアジンジチオール誘導体にある。

【0008】本発明の特徴は、パーフロロ基を含有することに加えて、アルキン（ $-CH=CH-$ ）、アルケン（ $-C\equiv C-$ ）の様な不飽和基を含む点である。即ち、図1に示すように、開発過程で得られ不飽和基を含まないパーフロロ基を単独で含有するトリアジンジチオール誘導体は、単分子又は一次元高分子にしか変性できないことから、分子間の結合力が弱い。これに対して、本発明に係るトリアジンジチオール誘導体（「不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体」という）は、図1に示すように、不飽和基を含み、熱重合や光重合等の手段によって、 $-SM$ 基での結合の他に、不飽和基（ R_1 ）での結合ができるようになり、そのため、三次元的に重合して網目構造を作り易くなる。その結果、反応性、溶解性及び界面活性に優れることに加えて、三次元皮膜構造を作り出すことができ、物体表面に非汚染性、非粘着性、防曇性、潤滑性及び氷結防止性等の性能を付与することができるようになる。

【0009】本発明に係るトリアジンジチオール誘導体の合成法としては、種々の合成法が考えられるが、例えば、次の3工程を経て容易に合成できる。

①不飽和基及びパーフロロ基含有アミンを合成する。

②不飽和基及びパーフロロ基含有アミンと塩化シアニルとから不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオールを合成する。

③不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体を合成する。

【0010】また、本発明のトリアジンジチオール誘導体を用いた物体の表面処理方法は、上記の式で示されるトリアジンジチオール誘導体を用いて物体の表面に当該トリアジンジチオール誘導体の皮膜を形成する処理を行なうものである。これにより、物体の表面に形成された皮膜は、反応性、溶解性及び界面活性に優れたかつ三次元皮膜構造を与える構造にすることができるので、物体表面に非汚染性、非粘着性、防曇性、潤滑性及び氷結防止性等の性能を与えることができ、皮膜強度が高められ、耐久性が向上させられる。

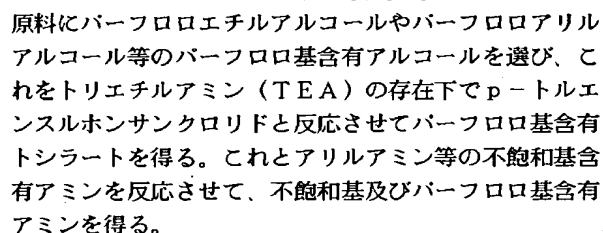
【0011】このトリアジンジチオール誘導体を用いた物体の表面処理方法においては、必要に応じ、当該トリアジンジチオール誘導体を水もしくは有機溶剤に溶解して浸漬液を作成し、該浸漬液に物体を浸漬して、該物体の表面に当該トリアジンジチオール誘導体の皮膜を形成する構成としている（浸漬処理法）。この場合、上記物体の表面に形成された当該トリアジンジチオール誘導体の皮膜に対して、熱重合処理もしくは光重合処理を行なうことが有効である。これにより、積極的に三次元的に重合させて網目構造とすることができる。

【0012】また、このトリアジンジチオール誘導体を用いた物体の表面処理方法においては、必要に応じ、処理する物体を金属製物体とし、当該トリアジンジチオール誘導体を水系及びオイル系潤滑油に溶解または混合して得られもしくはトリアジンジチオール誘導体単独の潤滑剤を作成し、上記金属製物体の延伸、切削、伸線、鍛造成型等の加工中に該金属製物体に上記潤滑油を接触させ、該金属製物体の表面に該トリアジンジチオール誘導体の皮膜を生成させる構成としている（トライボ重合処理法）。この処理法においては、金属がこれらの加工の過程で瞬間的に高熱を発生かつ活性な新生面を生成し、エキソ電子を放出することによって、潤滑剤中のトリアジンジチオール誘導体の三次元皮膜を生成させるものと考えられる。

【0013】更に、このトリアジンジチオール誘導体を用いた物体の表面処理方法においては、必要に応じ、処理する物体を導電性物体とし、当該トリアジンジチオール誘導体を電解質物質とともに水または有機溶液に溶解した電解液を作成し、該電解液が入れられた電解槽において、上記導電性物体を陽極とし、サイクリック法、定電流法、定電位法、パルス定電位法及びパルス定電流法等の電解法によって、該トリアジンジチオール誘導体を重合させながら該導電性物体の表面に該トリアジンジチオール誘導体の皮膜を生成させる構成としている（電解重合処理法）。

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態に係るトリアジンジチオール誘導体（以下「不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体」という）について詳細に説明する。実施の形態に係る不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体は、次の3工程を経て合成される。

②不飽和基及びパーフロロ基含有アミンと塩化シアヌル*



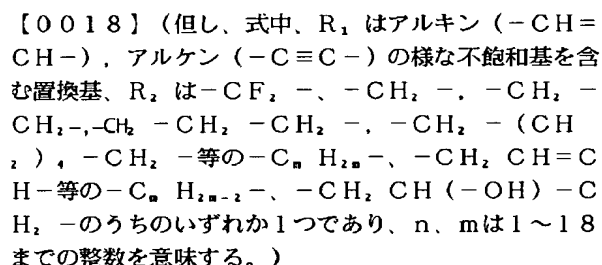
③不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体を合成する。

【0015】①不飽和基及びパーフロロ基含有アミンの合成

不飽和基及びパーフロロ基含有アミンの代表的な合成反応を以下に示す。

不飽和基及びパーフロロ基含有アミンと塩化シアヌルとから合成する。その合成反応式は以下のとおりである。

【化4】

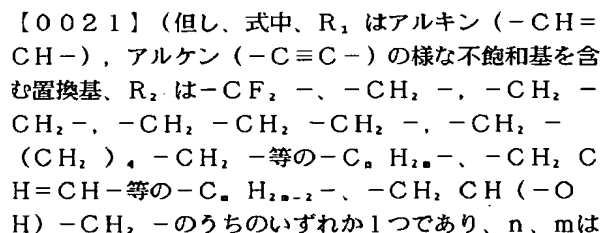


不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジクロリドはアセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アルコール類等の有機溶媒に塩化シアヌルを0℃以下で溶解させ、不飽和基及びパーフロロ基含有アミンの溶液を滴下する。滴下と同時に反応溶液の温度が上昇し、反応の進行を確認するが、反応温度は0℃から5℃に保持する。★

★不飽和基及びパーフロロ基含有アミンの滴下が終了したらそのまま60分間攪拌し、次に Na_2CO_3 水溶液を滴下する。同様に温度の上昇が確認されるので、反応温度を 0°C から 5°C に保持して攪拌と滴下を続け、その後、反応混合物を水中に注ぐか、または溶剤を留去後水洗すると粗製の不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジクロリドが得られる。

最後に不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体の合成反応を示す。

【化5】



不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジクロリドと、3モルの水酸化ソーダとをアルコールやジメチルホルムアミド中で反応させると、上式で示される不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジエーテル誘導体が得られる。

【0022】上式は代表的なチオール化法であるが、硫

化ソーダや硫化アルカリを用いても同様の化合物に到達する事ができる。また、カルバミン酸アルカリ金属塩やザンテートアルカリ金属塩も間接的なチオール化法として用いることが可能であり、生成物と二級アミンとの反応を経て上式の化合物に到達することができる。式中の R_1 の不飽和基は鎖の末端に存在する方が望ましいが、鎖の中央にある場合でも目的は達成できる。特にフッ素の特性を生かした物体の表面改質に不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体を用いる場合には、 R_1 は R_2 よりも短い方が有利な場合が多い。これに対して、不飽和基とトリアジンジチオールの特性を生かした物体とフッ素系高分子材料やオレフィン類等との界面での複合化反応に不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体を用いる場合には、 R_2 は R_1 よりも短い方が有利な場合が多い。パーフロロ基は直鎖のものや末端分岐のものが有効である。さらにパーフロロ基、 $-C_6F_{11}$ において n はフッ素の特性を発揮させる役割をするので、 $n=1$ から16まで有効であるが、一般的に $n=4$ から10が望ましい。 $n=4$ 以下ではフッ素の効果が十分でなく、また $n=11$ 以上では原料が溶剤に溶解しがたい等の問題が生じ、工業的に製造しにくい。

【0023】MがHの時は、主としてテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、グリコール類、ピロリドン、ジメチルスルホキシド及びケトン類などの有機溶剤に不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオールを溶解して使用する場合である。また、Mの両方または一方がLi, Na, K, 及びCaのときは、水、アルコール類これらの混合溶剤に不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオールを溶解して使用する。更に、M

の両方または一方がアンモニア、エタノールアミン類、アルキルアミン類などアミン類の場合は不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオールをベーストとして使用する。

【0024】次に、本発明の実施の形態に係るトリアジンジチオール誘導体を用いた物体の表面処理方法について詳細に説明する。実施の形態に係る物体の表面処理方法としては、不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体を用いるものであり、所謂①浸漬処理法、所謂②トライボ重合処理法及び所謂③電解重合処理法の3つの方法がある。いずれの方法によっても、物体表面に不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体からなる皮膜を形成し、物体表面に非汚染性、非粘着性、防曇性、潤滑性及び氷結防止性等の性能を賦与することができる。また、表面自由エネルギーを低下させることができるので、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン樹脂、パーフロロアルコキシ樹脂、四フッ化エチレン-エチレン共重合体樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂などとの接着及び複合化が可能とな

る。以下、各法について説明する。

【0025】①浸漬処理法

浸漬処理法は、銅及び銅合金、ニッケル、鉄、アルミニウムなどの物体としての金属製品を不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体の水または有機溶液に0.1分から120分間、好ましくは3分から30分間浸漬して、皮膜を形成させる方法である。この場合の溶液の濃度は0.001wt%~5wt%、好ましくは0.01wt%~1wt%であるが、金属の種類や浸漬温度、浸漬時間によって最適値は変化する。浸漬温度は浸漬濃度や金属の種類によって異なるが、特に使用される溶剤によって第一義に決定されるため特定できないが、水では一般に1℃~99℃まで可能であり、望ましくは20℃~80℃の範囲である。浸漬処理法は形状の複雑な金属製品に均一に皮膜を生成させることができるが、そのままではモノマー皮膜であり強度的に弱いことがあるので、100℃以上での加熱により三次元ポリマー皮膜に変化させることが可能である。浸漬処理法は銅及び銅合金の表面処理に特に有効である。

【0026】②トライボ重合処理法

トライボ重合処理法は、当該トリアジンジチオール誘導体を水系及びオイル系潤滑油に溶解または混合して得られもしくはトリアジンジチオール誘導体単独の潤滑剤を作成し、物体としての金属の延伸、切削、伸線、鍛造成型等の加工中に該金属に上記潤滑油を接触させ、加工により生じる金属の熱やエキソ電子等によって金属表面にトリアジンジチオール誘導体の皮膜を加工と同時に生成させるものである。金属の延伸、切削、伸線、鍛造成型等の加工機は、通常使用されているものであれば何でも可能である。金属がこれらの加工の過程で瞬間的に高熱を発生し活性な新生面を生成し、エキソ電子を放出することによって、潤滑剤中のトリアジンジチオールの三次元皮膜を生成させるものと考えられる。現在使用されている潤滑剤に溶解または混合する濃度は一般に0.001wt%~5wt%、望ましくは0.01wt%~1wt%の範囲である。もちろん、不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体が潤滑剤に溶解しにくい場合は混合微分散させる等適宜の方法をとれば良い。

【0027】③電解重合処理法

電解重合処理法は、電解質物質を必要に応じて含む不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体の水または有機溶液において、処理する導電性物体を陽極として、また白金やステンレス板を陰極として、サイクリック法、定電流法、定電位法、パルス定電位法及びパルス定電流法等の電解法によって導電性物体の表面に三次元化された不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオールポリマーの皮膜を生成させる方法である。

【0028】ここで云う導電性物体とは、導電性ある金属であれば何でも良く、鉄及び鉄合金（ステンレス、バ

ーマロイなど)、銅及び銅合金、ニッケル、金、銀、プラチナ、コバルト、アルミニウム、亜鉛、鉛、錫及び錫合金、チタン、クロムなどを挙げることができる。また、導電性物体とは、導電性皮膜、ITO、カーボン、導電性ゴム、有機導電体等であっても良い。電解質物質は、溶剤に溶解し、通電性を発揮しかつ安定であれば何でも良いが、一般に NaOH 、 Na_2CO_3 、 Na_2S 、 O_4 、 K_2SO_3 、 Na_2SO_3 、 K_2CO_3 、 NaN 、 O_2 、 KNO_2 、 NaNO_3 、 NaClO_4 、 CH_3C 、 OONa 、 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 、 NaBO_3 、 NaH_2PO 、 4 、 $(\text{NaPO}_3)_x$ 、 Na_2MnO_4 、 Na_2SiO 、 2 等を挙げることができる。これらの濃度は一般に、 $0.001\sim 1\text{N}$ 、望ましくは $0.01\sim 0.1\text{N}$ の範囲である。

【0029】溶剤は電解質物質と不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体を同時に溶解するものが望ましく、その組み合わせは限定できないので、溶剤を特定できないが、例えば、水、メタノール、エタノール、カルビトール、セルソルブ、ジメチルホルムアミド、メチルピロリドン、アクリルニトリル、エチレンカーボナイト及びこれらの混合溶媒、例えば、水-メタノール、水-カルビトールなどを挙げることができる。不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体の濃度は $0.01\text{mmol/L}\sim 100\text{mmol/L}$ 、望ましくは $0.1\text{mmol/L}\sim 10\text{mmol/L}$ である。電解液の温度は溶剤の凝固点や沸点と関係するので一義的に特定できないが、例えば、水溶液では $1^\circ\text{C}\sim 99^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ である。対極(陰極)材料は電解溶液と反応したり、導電性の著しく低いものでない限り、何でも良いが一般にステンレス、白金、カーボン等の不活性導電体が使用される。

【0030】サイクリック法において、電位幅は溶剤の分解しない範囲内で行われる。この範囲は溶剤や電解質物質の種類等の影響を受けるので一義的に限定できない。走査速度は $0.001\sim 100\text{mV/sec}$ 、好ましくは $0.01\sim 50\text{mV/sec}$ である。 0.001mV/sec 以下では重合に時間がかかりすぎる。また、 100mV/sec 以上では速すぎて、正確な重合電位での重合が起こりにくい。定電位法は $-0.5\sim 2\text{VVSCEs}$ 、好ましくは自然電位から酸化電位の範囲である。自然電位以下では全く重合せず、酸化電位以上では溶剤の分解が起こる危険性がある。定電流法において電流密度は $0.00005\sim 50\text{mA/cm}^2$ 、好ましくは $0.001\sim 10\text{mA/cm}^2$ が適当である。 0.001mA/cm^2 より少ないと、皮膜成長に時間がかかりすぎる。また、 10mA/cm^2 より大きいと皮膜に亀裂が生成したり、金属の溶出が見られ好ましくない。パルス法における電解電位及び電解電流密度は上記の通りであるが、時間幅は $0.01\sim 10$ 分間、好ましくは $0.1\sim 2$ 分間である。 0.1 分間より短くてもま

た長くてもパルス法の効果が十分に発揮されなくなる。金属の前処理は有機物などの異物が付着している場合はこれを除去しなければならないが、酸化物等は表面の導電性を著しく低下させない限り問題ない。もちろん活性化処理等も同様である。上記の範囲は何れも一つの目安であり、それぞれの条件因子及びその組合せが変化すると変わることは当然である。

【0031】

【実施例】次に、実施例について説明する。

【実施例1-1】不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオール誘導体の合成

①不飽和基及びパーフロロ基含有アミンの合成

三口フラスコ(1000ml)にパーフロロエチルアルコール(0.5mol)とトリエチルアミン 55.7g (0.55mol)及びTHF 300ml を入れ 50°C で溶解し、THF 200ml に溶解したp-トルエンスルホン酸クロライド 104.9g (0.55mol)を1時間かけて滴下する。この混合物を徐々に加熱し24時間加熱還流させる。反応終了後、反応物を室温まで冷却し、副生成物である白色のトリエチルアミン塩酸塩を吸引濾過によって除去する。

【0032】濾液はエバポレーターに移し、THFを留去、反応物を氷水中に投入し結晶を析出させる。未反応のp-トルエンスルホン酸クロライド及びトリエチルアミン塩酸塩はイオン交換水で洗浄除去して、白色結晶を濾別後、減圧乾燥して粗製のパーフロロエチルトシラートを得た。これをヘキサンによって再結晶を行ない精製パーフロロエチルトシラート $79\sim 94\%$ 収率得られた。アリルアミン 42.9g (0.75mol)とTHF 200ml を三口フラスコ(500ml)に入れ 60°C に加熱し、THF 150ml に溶解させたパーフロロエチルトシラート(0.15mol)を2時間かけて滴下した。この混合物を徐々に加熱し24時間加熱還流させる。反応終了後、反応物を室温まで冷却しエバポレーターでTHFを除去した。これに NaHCO_3 (0.3mol)水溶液を加え、アミンを遊離させて、ジクロロメタンで抽出する。ジクロロメタン層に溶けたp-トルエンスルホン酸を除去するために NaHCO_3 水溶液で洗浄した。ジクロロメタン溶液は無水芒硝で乾燥後、ジクロロメタンを留去すると淡黄色の液体が得られた。これを減圧蒸留装置に入れ、蒸留して不飽和基及びパーフロロ基含有アミンを得た。結果を図2(表1)に示した。

【0033】②不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジクロリドの合成

モーター攪拌機、温度計、滴下ロートを装備した三口フラスコ(スリ合わせ)を冷却用バス(氷-塩)に載せてセットし、塩化シアヌル 36.4g (0.2mol)

[MW=184.41, MP= 147°C]とテトラヒドロフラン(THF) 200ml を入れる。反応器(三口

フラスコ)に温度計を挿入し、攪拌しながらTHF溶液の温度を0℃に調整する。滴下ロートに不飽和基及びバーフロロ基含有アミン(0.203mol)のTHF溶液200mlを入れ、これを三口フラスコに挿入し、ゆっくりと滴下する。反応溶液の温度の上昇を確認して、5℃以上に上がらないように滴下速度を調節する。滴下終了後60分間同様の条件下で攪拌し、滴下ロートに更にNa₂CO₃ 10.81g(0.102mol) [MW=105.99]の水溶液100mlを入れ、やはり5℃以上に上がらないように反応溶液に滴下する。さらに60分間同様の条件下で攪拌後、反応溶液は大量の水500mlに注ぐ。得られた白色の沈殿、不飽和基及びバーフロロ基含有トリアジンジクロリドを濾別し、真空デシケーター中で乾燥する。結果を図3(表2)に示す。

【0034】③不飽和基及びバーフロロ基含有トリアジンジチオール合成

加熱用ホットバスに四口フラスコを設置し、モーター攪拌機、温度計、滴下ロート、硫化水素捕集器を取り付ける。四口フラスコ内に不飽和基及びバーフロロ基含有トリアジンジクロリド(0.1mol)を取り、これにジメチルホルムアミド(DMF)200mlを加えて溶解させる。水-DMF(50/50 by v/v)混合溶媒100mlにNaSH・nH₂O 22.77g(0.3mol) [MW=56.06+19.84=75.90]を溶解し、これを反応溶液に滴下する。反応終了後塩酸を滴下すると不飽和基及びバーフロロ基含有トリアジンジチオールが得られる。これとNaOH 4gをメタノール200mlに溶解し不溶物を濾過後、減圧下でメタノールを留去すると、白色の不飽和基及びバーフロロ基含有トリアジンジチオール・モノナトリウムが得られる。これを再び塩酸で再沈殿して不飽和基及びバーフロロ基含有トリアジンジチオールを精製する。結果を図4(表3)に示す。

【0035】④不飽和基及びバーフロロ基含有トリアジンジチオール金属塩の合成

不飽和基及びバーフロロ基含有トリアジンジチオールの金属塩はLiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂等と不飽和基及びバーフロロ基含有トリアジンジチオールをメタノールに入れ、40~60℃で1~5時間攪拌すると溶液が得られ、これから未溶解物を濾別除去後メタノール溶液を減圧乾固すると得られる。不飽和基及びバーフロロ基含有トリアジンジチオールはエタノール、メチルエチルケトン、ジメチルアミド等に溶解し、またこのナトリウム塩は水とアルコール類によく溶解した。またナトリウム塩において滴定曲線から求めた解離定数pK_{a1}は6~8の範囲に、またpK_{a2}は10~11の範囲にあった。さらにナトリウム塩の臨界ミセル濃度は10⁻³~10⁻⁴mol/Lの範囲にあり、バーフロロ鎖が長くなるほど臨界ミセル濃度は低くなった。

【0036】次に、物体の表面処理方法に係る実施例について説明する。

【実施例2-1】浸漬処理(図5)

不飽和基及びバーフロロ基含有トリアジンジチオールモノナトリウム塩を10⁻³mol/Lの濃度で水に溶解し、これに鉄、銅、ニッケル及び銀(銀メッキ)板(3×6×0.2mm)を70℃で30分間浸漬し、これを150℃で30分間加熱して、また紫外線(500w)ランプから10cmの距離で光照射して三次元化処理を行った。三次元化しない部分を除くため、試料をテトラヒドロフラン(THF)に40℃で30分間浸漬し、これを表面物性評価試料とした。金属試験片はトリクレン中で3分間超音波脱脂して付着物などを除き、前処理したものを新しいトリクレン中に保存した物を使用した。金属との表面処理性を水の接触角と陽分極曲線[電解液:0.1N-(NaPO₃)、水溶液]から得られる金属溶質電位の測定から評価した。

【0037】接触角は金属表面に撥水性が賦与されたことを、また溶出電位は皮膜の厚さと皮膜の緻密性(三次元効果)の目安となる。接触角が高いほど撥水性が高いことを、また溶質電位が高いほど皮膜が厚く緻密性が高く、耐食性に優れていることを意味する。実施例1~4はバーフロロ基の効果と不飽和基の三次元化の効果が認められる。特に三次元化の効果は光重合処理した場合に顕著である。また、実施例の効果は接触角及び溶質電位ともに比較例よりも勝っており、耐溶剤性に優れた三次元化皮膜が生成していることが理解できる。これは金属表面との反応性、皮膜の厚さ及び皮膜の緻密性が比較例より実施例の方が優れていることを意味し、不飽和基を含まないバーフロロ基含有トリアジンジチオールより著しい効果が認められる。結果を図5(表4)に示す。

【0038】【実施例2-2】トライボ処理(図6)

水系潤滑剤(極圧防止剤、油性材、乳化剤及び発泡抑制剤等からなるエマルジョンタイプ)に図6(表5)の不飽和基及びバーフロロ基含有トリアジンジチオールのナトリウム塩を5×10⁻³mol/Lの濃度で溶解し、潤滑剤とする。金属棒(30×30×60mm)をワイド型万能帯ノコ盤(株)ラクソーL90により板状切削を100rpmの速度で、潤滑剤を3cm³/minの速度で注ぎながら行った。得られた金属板を水とメタノールでよく洗浄し、乾燥させた。これを20mlのTHFに40℃で12時間浸漬し、未反応化合物を除去して試料とした。

【0039】金属との表面処理性を水の接触角と陽分極曲線[電解液:0.1N-(NaPO₃)、水溶液]から得られる金属溶質電位の測定から評価した。接触角は金属表面に撥水性が賦与されたことを、また溶出電位は皮膜の厚さと皮膜の緻密性(三次元効果)の目安となる。接触角が高いほど撥水性が高いことを、また溶質電位が高いほど皮膜が厚く緻密性が高く、耐食性に優れて

いることを意味する。実施例1～3はパーフロロ基と不飽和基による三次元化の効果が認められる。特に切削加工における瞬間的な高熱及びこの時発生するエキソ電子によって、チオール基の酸化重合とチオール基と不飽和基の付加により金属表面に皮膜が生成し、三次元化される。THF浸漬後の接触角の測定は表面に三次元化したフッ素化合物の存在を、また溶質電位の測定は耐溶剤性に優れた三次元化皮膜の厚さ及び皮膜の緻密性が比較例より実施例の方が優れていることを意味し、不飽和基を含まないパーフロロ基含有トリアジンジチオールより著しい効果が認められる。

【0040】[実施例2-3] 電解重合処理 (図7)

図7 (表6) に示される不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオールのナトリウム塩を $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の濃度で、また Na_2CO_3 を1N水に溶解し、電解溶液とする。これを電解セルに入れ、陰極にSUS304板 ($30 \times 60 \times 0.2 \text{ mm}$) を、陽極に白金板を用い、 0.1 mA/cm^2 の電流密度、 40°C で10分間電解重合した。電解重合後、メタノールで洗浄して付着未反応物を除き乾燥させた。電解重合前後の重量差を天秤で測定し、皮膜量とした。これを20mlのTHFに 40°C で12時間浸漬し、三次元化しない電解重合物を除去した。水の接触角は三次元化した皮膜について測定した。

【0041】不飽和基を含有するパーフロロトリアジンジチオールは電解重合において、皮膜の成長速度が著しく高いのが特長であることが分かった。さらに電解重合中にチオール基同士の重合反応及びチオール基と不飽和基間において付加重合が起こり、結果として三次元化フッ素皮膜が金属表面に生成させることが可能となった。三次元化した皮膜は水の接触角が 140° にも達し、撥水性を金属表面に賦与できることが分かる。この結果はフッ素皮膜が緻密でかつ高い強度を有していることを示唆している。また、さらに三次元化率を増加させることは処理金属の加熱、光照射及び再電解重合によって可能と成ることも分かった。これに対して比較例においては皮膜の成長速度が低く、溶剤により容易に除去される。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のトリアジンジチオール誘導体及びこれを用いた物体の表面処理方法によれば、熱重合や光重合等の手段によって-SM基での結合の他に不飽和基での結合ができるようになり、

そのため、分子間の結合力を強くできるようにすることができ、このため、フッ素皮膜を三次元化することができ、分子間力の弱いフッ素化合物においても緻密で強固な性質を有する皮膜の生成を達成することができ、皮膜強度を高め耐久性を向上させることができる。この皮膜は耐食性、潤滑性、非汚染性、非粘着性、防曇性及び水結防止性等が要求される現在ある種々の製品 (例えば、コネクタ材料、金属ギヤ、装飾用金属製品、金属鏡、金属金型、ハードデスク、磁気テープ、時計の針、金属食器等) に応用すれば、極めて有用になる。また、この皮膜は低自由エネルギー表面を有するため、種々のフッ素化合物との複合化に有効であると考えられ、多くの金属や導電体表面がフッ素化することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトリアジンジチオール誘導体の作用を開発過程の技術との比較において示す図である。

【図2】本発明の実施例に係るトリアジンジチオール誘導体を合成する工程のうち、①不飽和基及びパーフロロ基含有アミンの合成工程における結果及びその特性値を示す表図である。

【図3】本発明の実施例に係るトリアジンジチオール誘導体を合成する工程のうち、②不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジクロリドの合成工程における結果及びその特性値を示す表図である。

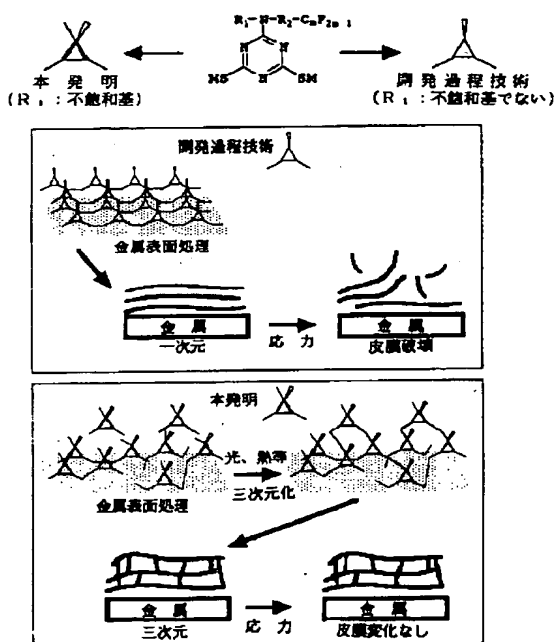
【図4】本発明の実施例に係るトリアジンジチオール誘導体を合成する工程のうち、③不飽和基及びパーフロロ基含有トリアジンジチオールの合成工程における結果及びその特性値を示す表図である。

【図5】本発明の実施例に係る物体の表面処理方法のうち浸漬処理法において、本発明の実施例に係るトリアジンジチオール誘導体の特性を比較例の特性とともに示す表図である。

【図6】本発明の実施例に係る物体の表面処理方法のうちトライボ重合処理法において、本発明の実施例に係るトリアジンジチオール誘導体の特性を比較例の特性とともに示す表図である。

【図7】本発明の実施例に係る物体の表面処理方法のうち電解重合処理法において、本発明の実施例に係るトリアジンジチオール誘導体の特性を比較例の特性とともに示す表図である。

【図1】



【図2】

表1 不飽和基とパーフロロ基含有アミンの特性値

| 実施例 | R ₁ NHR ₂ C _n F _{2n+1} | | | 収率 (%) | 蒸留沸点 (°C) /Torr | 融点 (°C) | N ¹⁾ (%) |
|-----|--|------------------------------------|--|--------|-----------------|---------|---------------------|
| | R ₁ | R ₂ | -C _n F _{2n+1} | | | | |
| 1 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₄ F ₉ | 55 | 43-4/8 | - | 4.7 (4.62) |
| 2 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₆ F ₁₃ | 69 | 42-3/0.1 | - | 3.8 (3.85) |
| 3 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₈ F ₁₇ | 76 | 55-6/0.1 | - | 2.8 (2.78) |
| 4 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₁₀ F ₂₁ | 67 | 87-8/0.3 | 35 | 2.2 (2.32) |
| 5 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₂ CF(CF ₃) ₂ | 53 | 39-40/0.3 | - | 5.0 (4.93) |
| 6 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₄ CF(CF ₃) ₂ | 70 | 104-5/72 | - | 3.8 (3.65) |
| 7 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₆ CF(CF ₃) ₂ | 85 | 85-6/11 | - | 2.8 (2.89) |
| 8 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -C ₄ F ₉ | 82 | 118-9/20 | - | 4.3 (4.43) |
| 9 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -C ₆ F ₁₃ | 90 | 50-51/0.2 | - | 3.2 (3.37) |
| 10 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -C ₈ F ₁₇ | 84 | 60-2/0.2 | - | 2.7 (2.71) |
| 11 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -(CF ₂) ₄ CF(CF ₃) ₂ | 91 | 53-5/0.2 | - | 2.7 (2.77) |

1)ケルダール法により分析、() : 計算値

【図3】

表2 不飽和基とパーフロロ基含有トリアジンジクロリドの特性値

| 実施例 | $\begin{array}{c} R_1-N-R_2-C_nF_{2n+1} \\ \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ | | | 収率 (%) | 蒸留沸点 (℃) /Torr | 融点 (℃) | Cl ¹⁾ (%) |
|-----|--|------------------------------------|--|-----------|-------------------|-----------|----------------------|
| | R ₁ | R ₂ | -C _n F _{2n+1} | | | | |
| 1 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₄ F ₉ | 83 | 145-70.1/8 | 27 | 15.6 (15.72) |
| 2 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₆ F ₁₃ | 82 | 146-8/0.1 | 34-5 | 13.4 (13.42) |
| 3 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₈ F ₁₇ | 85 | 160-2/0.2 | 50-1 | 10.9 (10.89) |
| 4 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₁₀ F ₂₁ | 85 | 187-90/0.1 | 101-2 | 9.5 (9.44) |
| 5 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₂ CF(CF ₃) ₂ | 60 | 155-8/0.9 | 38-9 | 16.5 (16.41) |
| 6 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₄ CF(CF ₃) ₂ | 75 | 110-3/0.3 | 48-9 | 13.2 (13.32) |
| 7 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₆ CF(CF ₃) ₂ | 79 | 160-3/0.6 | 57-8 | 11.5 (11.22) |
| 8 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -C ₄ F ₉ | 86 | 140-2/0.1 | - | 15.4 (15.28) |
| 9 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -C ₆ F ₁₃ | 87 | 140-2/0.1 | - | 12.7 (12.57) |
| 10 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -C ₈ F ₁₇ | 87 | 160-2/0.6 | 42-3 | 10.8 (10.68) |
| 11 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -(CF ₂) ₄ CF(CF ₃) ₂ | 82 | 140-2/0.1 | 33-4 | 11.0 (10.85) |

1) ホルハルト法により分析した。上段；実測値,下段 () ; 計算値

【図4】

| 表3 不飽和基とパーフロロ基含有トリアジンジチオール特性値 | | | | | | | |
|-------------------------------|--|------------------------------------|--|-----------|-----------|-------------------------|-------------------|
| 実施例 | $ \begin{array}{c} R_1-N-R_2-C_nF_{2n+1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \qquad N \\ \diagdown \quad \diagup \\ HS \qquad SH \end{array} $ | | | 収率 (%) | 融点 (℃) | SH ¹⁾ (%) | 屈折率 ²⁾ |
| | R ₁ | R ₂ | -C _n F _{2n+1} | | | | |
| 1 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₄ F ₉ | 79 | 205-6 | 14.7 (14.82) | 1.5018 |
| 2 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₆ F ₁₃ | 85 | 204-6 | 12.3 (12.11) | 1.4948 |
| 3 | CH ₂ -CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₈ F ₁₇ | 86 | 206-7 | 10.3 (10.23) | 1.4322 |
| 4 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₁₀ F ₂₁ | 76 | 211-12 | 8.9 (8.86) | 1.4367 |
| 5 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₂ CF(CF ₃) ₂ | 96 | 219-21 | 13.5 (13.33) | 1.5001 |
| 6 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₄ CF(CF ₃) ₂ | 95 | 217-8 | 11.2 (11.09) | 1.4937 |
| 7 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₆ CF(CF ₃) ₂ | 77 | 210-2 | 9.6 (9.50) | 1.4290 |
| 8 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -C ₄ F ₉ | 90 | 208-9 | 14.2 (14.14) | 1.5180 |
| 9 | CH ₂ -CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -C ₆ F ₁₃ | 99 | 204-5 | 11.7 (11.85) | 1.4921 |
| 10 | CH ₂ -CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -C ₈ F ₁₇ | 97 | 207-8 | 10.4 (10.05) | 1.4694 |
| 11 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -(CF ₂) ₄ CF(CF ₃) ₂ | 99 | 209-10 | 9.2 (9.23) | 1.4858 |

1) 硝酸銀法により測定、() : 計算値

2) アッペの屈折計により溶液法により測定。

【図5】

表4 不飽和基とパーフロロ基含有トリアジンジチオールモノナトリウム塩による金属浸漬処理

| 実施例 | $ \begin{array}{c} R_1-N-R_2-C_nF_{2n+1} \\ \\ N \\ / \quad \backslash \\ HS \quad \quad SNa \\ \backslash \quad / \\ N \end{array} $ | | | 評価性質 | 銅板 | ニッケル | 銀 |
|-----|---|------------------------------------|--|--------|--------------|-----------|----------|
| | R ₁ | R ₂ | -C _n F _{2n+1} | | | | |
| 1 | 熱重合 | | | 接触角(°) | 100 (67) | 95(82) | 105(68) |
| | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₂ CF(CF ₃) ₂ | 溶質電位 | 1.15 (-0.2) | 1.55(1.5) | 0.7(0.3) |
| 2 | 光重合 | | | 接触角(°) | 120 (67) | 120 (82) | 121(68) |
| | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₂ CF(CF ₃) ₂ | 溶質電位 | 2.0 (-0.2) | 2.1 (1.5) | 1.5(0.3) |
| 3 | 熱重合 | | | 接触角(°) | 115 (67) | 118 (82) | 116(68) |
| | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₄ CF(CF ₃) ₂ | 溶質電位 | 1.45 (-0.2) | 1.9 (1.5) | 1.7(0.3) |
| 4 | 光重合 | | | 接触角(°) | 125 (67) | 128 (82) | 126(68) |
| | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₄ CF(CF ₃) ₂ | 溶質電位 | 2.1 (-0.2) | 2.3 (1.5) | 1.9(0.3) |
| 比較例 | 光重合 | | | 接触角(°) | 6 (67) | 85 (82) | 75 (68) |
| | H- | -C ₆ H ₄ - | -C ₇ F ₁₅ | 溶質電位 | -0.15 (-0.2) | 1.5 (1.5) | 0.4(0.3) |

*溶質電位：(V.vs.SCE)、()：未処理試料

【図6】

表5 不飽和基とパーフロロ基含有トリアジンジチオールモノナトリウム塩によるトライボ重合処理

| 実施例 | $ \begin{array}{c} R_1-N-R_2-C_nF_{2n+1} \\ \\ N \\ // \quad \backslash \\ HS \quad N \quad SNa \\ // \quad / \\ N \end{array} $ | | | 評価性質 | 銅板 | ニッケル | 鉄 |
|-----|--|------------------------------------|--|--------|-------------|-----------|----------|
| | R ₁ | R ₂ | -C _n F _{2n+1} | | | | |
| 1 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₂ CF(CF ₃) ₂ | 接触角(°) | 100 (67) | 95(82) | 95(56) |
| | | | | 溶質電位 | 1.15 (-0.2) | 1.55(1.5) | 1.6(1.4) |
| 2 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -C ₆ F ₁₃ | 接触角(°) | 119 (67) | 111 (82) | 108(56) |
| | | | | 溶質電位 | 1.7 (-0.2) | 1.9 (1.5) | 1.9(1.4) |
| 3 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -(CF ₂) ₄ CF(CF ₃) ₂ | 接触角(°) | 120 (67) | 118 (82) | 116(56) |
| | | | | 溶質電位 | 1.85 (-0.2) | 2.1 (1.5) | 1.8(1.4) |
| 比較例 | H- | -C ₆ H ₄ - | -C ₇ F ₁₅ | 接触角(°) | 68 (67) | 83 (82) | 54 (56) |
| | | | | 溶質電位 | -0.2 (-0.2) | 1.5 (1.5) | 1.1(1.4) |

*溶質電位：(V.vs.SCE)、()：未処理試料

【図7】

| 表6 不飽和基とパーフロロ基含有トリアジンジチオールモノナトリウム塩による電解重合処理 | | | | | | |
|---|---|------------------------------------|--|-------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 実施例 | $\begin{array}{c} R_1-N-R_2-C_nF_{2n+1} \\ \\ N \\ \\ HS \quad N \quad SNa \\ \\ N \end{array}$ | | | 皮膜量 ($\mu g/cm^2$) | 三次元化率 ¹⁾ (%) | 接触角 ²⁾ (°) |
| | R ₁ | R ₂ | -C _n F _{2n+1} | | | |
| 1 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₄ F ₉ | 26 | 40 (95) | 118 |
| 2 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₆ F ₁₃ | 30 | 45 (98) | 123 |
| 3 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₈ F ₁₇ | 34 | 62 (100) | 132 |
| 4 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -C ₁₀ F ₂₁ | 35 | 74 (100) | 139 |
| 5 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₂ CF(CF ₃) ₂ | 20 | 38 (90) | 123 |
| 6 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₄ CF(CF ₃) ₂ | 52 | 47 (93) | 134 |
| 7 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | -(CF ₂) ₆ CF(CF ₃) ₂ | 71 | 59 (100) | 142 |
| 8 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -C ₄ F ₉ | 36 | 32 (100) | 120 |
| 9 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -C ₆ F ₁₃ | 68 | 48 (100) | 138 |
| 10 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -C ₈ F ₁₇ | 74 | 79 (100) | 138 |
| 11 | CH ₂ =CHCH ₂ - | -CH ₂ CH=CH- | -(CF ₂) ₄ CF(CF ₃) ₂ | 134 | 58 (100) | 140 |
| 比較例 | H- | -C ₆ H ₄ - | -C ₇ F ₁₅ | 0.6 | 0 (0) | 63 |

1) () は160℃で60分加熱、2) 未処理試料の接触角：62°。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C10M 105/72

C10N 50:02

識別記号

F I

C10M 105/72

(72)発明者 平原 英俊

岩手県盛岡市高松一丁目14-55

(72)発明者 佐々木 八重子

岩手県岩手郡玉山村大字渋民字岩鼻20番地の7 株式会社東亜電化内

(72)発明者 大村 慎吾

岩手県岩手郡玉山村大字渋民字岩鼻20番地の7 株式会社東亜電化内

(72)発明者 斎 聖一

岩手県岩手郡玉山村大字渋民字岩鼻20番地の7 株式会社東亜電化内